

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126603

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 K 3/00

識別記号 庁内整理番号
1 0 3 M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-292567

(22) 出願日 平成5年(1993)10月28日

(71) 出願人 000227009

日清製油株式会社

東京都中央区新川1丁目23番1号

(72) 発明者 広瀬 忠城

神奈川県横浜市磯子区森6-27-9

(72) 発明者 柏田 野香

神奈川県横浜市瀬谷区南瀬谷2-9-9

(54) 【発明の名称】 アルコールのゲル化又は固化剤

(57) 【要約】

【構成】 グリセリン又はその縮合物と、炭素数18～28の直鎖状飽和脂肪酸と、炭素数20～28の脂肪族飽和二塩基酸とのエステル化生成物であって、前記グリセリン又はその縮合物の水酸基の1/2を超えて残存させた部分エステル化生成物からなる常温で液状のアルコール（ただし炭素数4以上の一価アルコールを除く）のゲル化又は固化剤。

【効果】 前記部分エステル化生成物からなるゲル化又は固化剤は、前記アルコールに少量添加して、均一かつ滑らかで粘稠性のある安定なゲル化もしくは固化物を形成することができ、溶剤処理剤、離型剤、接着剤、結着剤、シーリング剤等として活用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリセリン又はその縮合物と、炭素数18～28の直鎖状飽和脂肪酸と、炭素数20～28の脂肪族飽和二塩基酸とのエステル化生成物であって、前記グリセリン又はその縮合物の水酸基の1/2を超えて残存させた部分エステル化生成物からなる常温で液状のアルコール（ただし炭素数4以上の一価アルコールを除く）のゲル化又は固化剤。

【請求項2】 グリセリンの縮合物が平均重合度5～10のものである請求項1に記載のゲル化又は固化剤。

【請求項3】 常温で液状のアルコールが多価アルコール、炭素数4未満の一価アルコール、もしくは含窒素アルコールである請求項1に記載のゲル化又は固化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は常温で液状のアルコール（ただし炭素数4以上の一価アルコールを除く）を固化するエステル化生成物に関する。本発明のゲル化又は固化剤は、電気、電子、磁気用機器、機械、自動車、日用雑貨、染料、インク、塗料、化粧品、トイレタリー、医薬品、農業、水産、飼料、食品分野や紙、繊維、皮革、樹脂、高分子、ゴム、金属等の加工分野等において利用できる。

【0002】

【従来の技術】従来、油脂、炭化水素あるいは溶剤等をゲル状に固化化する機能を有するものとして、（1）高級脂肪酸の金属石ケン、12-ヒドロキシステアリン酸、ジベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンキシリトール、N-アシルアミノ酸誘導体、（2）デキストリン脂肪酸エステル、アクリル酸系ポリマー等が知られている。

【0003】このうち（1）のタイプは、主に液状のエステル類、油脂類に均一に溶解もしくは分散させ冷却することにより、全体をゲル状に固化化するものである。かかるゲル化剤は12-ヒドロキシステアリン酸の融点：8.0℃、ジベンジリデンソルビトールの融点：160℃というように概して融点が高く、短鎖アルコール類を固化化するにあたっては不適であり、例えば低沸点の溶剤として工業的に汎用的なエチレングリコール、セロソルブ、エタノール等の有機溶剤に対しては溶解し、極めて多量のゲル化剤ないし固化剤を添加することによりはじめて固化できるものであり、かかる有機溶剤の固化には不適であった。

【0004】一方（2）のタイプのゲル化剤としては、例えばアクリル酸系ポリマーとして日本触媒化学工業（株）製の「アクアリックCA」があり、これはほとんどの炭化水素系化合物を固化化するが、エステル系化合物やアルコール類に対してはゲル状固化の効果を奏さない。しかもこのタイプのものは、前記（1）タイプのものがゲル化剤と被ゲル化物とを溶融、固化させるもので

あるのに対し、いわゆる被ゲル化物をゲル化剤中に吸収させて固化するため、均一なゲル状物を得ることは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、常温で液状のアルコール（ただし炭素数4以上の一価アルコールを除く）を均一で滑らかな、好ましくはゲル状の固化物となすゲル化又は固化剤を提供することにある。

10 【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定のエステル化生成物を用いることにより前記アルコールのゲル状物又は固化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、グリセリン又はその縮合物（以下、グリセリン等という）と、炭素数18～28の直鎖状飽和脂肪酸（以下、単に脂肪酸という）と、炭素数20～28の脂肪族飽和二塩基酸（以下、単に二塩基酸という）とのエステル化生成物であって、前記グリセリン等の水酸基の1/2を超えて残存させた部分エステル化生成物からなる常温で液状のアルコール（ただし炭素数4以上の一価アルコールを除く）のゲル化又は固化剤である。

20 【0007】本発明のエステル化生成物を製造するための必須原料成分としては、まずグリセリン等がある。本発明において、グリセリンの縮合物とは平均重合度が2以上のものをいい、とりわけ平均重合度が5以上のものが好ましく、さらに好ましくは10程度のポリグリセリンであり、具体的にはジグリセリン、トリグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン等を例示でき、これらは単独もしくは混合物として使用できる。

30 【0008】次に脂肪酸すなわち一塩基酸は、炭素数が18～28の直鎖状飽和脂肪酸であることを必須とする。具体的な直鎖状飽和脂肪酸としてステアリン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、10-ケトステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラキン酸、ヘベン酸、モンタン酸等を例としてあげることができ、本発明ではこれらを単独あるいは混合物で使用してもさしつかえない。かかる脂肪酸の炭素数が18未満であると、そのエステル化生成物は本発明で対象とするアルコールを固化しにくくなる。

40 【0009】また二塩基酸としては、炭素数が20～28の脂肪族飽和状のものであることを必要とする。不飽和のものや炭素数が20未満の二塩基酸のエステル化生成物はゲル化能が低下し、また炭素数が28を超える二塩基酸は工業的原料として入手しにくい。したがって本発明では、エイコサジカルボン酸、ドコサコサジカルボン酸、テトラコサジカルボン酸、ヘキサコサジカルボン酸、オクタコサジカルボン酸等の二塩基酸を単独もしくは

は混合して使用すればよく、このうちオクタコサジカルボン酸はゴマ種子をはじめとする油糧種子から容易に単離することができ、好適である。

【0010】前記原料は適宜に組み合わせて用いることができ、本発明のエステル化生成物を得るには、次に述べる方法のいずれかを採用すればよい。すなわちグリセリン等、脂肪酸及び二塩基酸を同時にオリゴエステル化反応するか、グリセリン等と脂肪酸とをまずエステル化せしめ、これをさらに二塩基酸とオリゴエステル化反応あるいはエステル交換反応するか、グリセリン等と二塩基酸とをまずオリゴエステル化せしめ、次いでこれを脂肪酸とエステル化反応する。

【0011】エステル化反応は、酸、アルカリ又は金属触媒の存在下もしくは非存在下、好ましくは該反応に不活性な有機溶媒又は／及び気体中で、100～240℃にて数時間～20時間、副生する水を除去して行う。またエステル交換反応は、金属アルコラート又はリパーゼ等の触媒を用い、20～140℃にて数十分～数十時間行う。前記反応経過は、系中の酸価あるいは遊離状態の酸成分の組成を測定することにより評価でき、これにより反応の終了時点を決すればよい。エステル化又はエステル交換反応物は、未反応のグリセリン等、脂肪酸、二塩基酸を含むことがあり、この他に副生する脂肪酸、低分子量のグリセリド等が混在することがあるため、要すればこれらを水洗、アルカリ脱酸等の公知の方法で分離除去し、さらに要すれば脱色、脱臭処理を施して精製する。

【0012】かくして得られる本発明のエステル化生成物は、グリセリン等、脂肪酸及び二塩基酸が直鎖状又は／及び網目状にオリゴエステル化された混合物であり、融点は約50～80℃である。なお、エステル化生成物の残存水酸基は、原料であるグリセリン等の水酸基の半分を超えて残存させることを必須とする。残存水酸基が半分以下になると、本発明で対象とするアルコールとの相溶性が劣り、また均一で滑らかなゲル状固形物とはならない。本発明のエステル化生成物の水酸基価は、原料の配合割合すなわちグリセリン等の反応モル当量と脂肪酸及び二塩基酸の反応モル当量とから容易に算出でき調節できる。また反応温度、反応時間、反応物の精製の有無によっても調節可能である。

【0013】本発明のエステル化生成物は、これを単独あるいは混合して常温で液状のアルコール（ただし炭素数4以上の一価アルコールを除く）のゲル化剤又は固化剤となすことができる。ここに本発明で対象とするアルコールとしては、炭素数3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル等の一価アルコールのほか、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン

モノアセテート、グリセリン、トリグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン等の多価アルコール、モノエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリエタノールアミン等の含窒素アルコール、また常温で液状のフッ素化アルコール等を例示することができる。なお炭素数4以上の一価アルコールは、本発明のゲル化又は固化剤により固化しにくく、対象物として適当でない。

【0014】前記アルコールに対して本発明のエステル化生成物を3～15重量%、好ましくは5～7重量%添加し、要すれば約80℃程度に加熱して溶融後、軽く攪拌し、常温にてあるいは約5℃程度に冷却して静置すれば、均一で粘稠性のある滑らかなゲル化物又は固形化物、乃至ゲル状固形化物が得られる。このものは常温で液体部分を発生することなく、系全体が均一状態を保持する。なお本発明のゲル化又は固化剤は、前記エステル化生成物の単独又は混合物のみでもさしつかえないが、本発明の目的を逸脱しないかぎり、これにさらに適量の従来公知のワックス類、例えばカルナウバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等のほか、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等のグリセリドからなる固体脂を配合してもよい。また前記公知のゲル化剤と併用してもよい。

【0015】

【実施例】以下の合成例及び実施例において、%は重量基準である。

合成例1

攪拌機、温度計、ガス吹込管及び水分離器を取付けた四ツ口フラスコに、デカグリセリン75g（0.1モル）、ステアリン酸85g（0.3モル）及びエイコサジカルボン酸17g（0.05モル）を仕込み、触媒としてp-トルエンスルホン酸0.1%、還流溶媒としてキシレン5%を加え、窒素ガス気流中、180～230℃で、酸価の低下が認められなくなるまで10時間、エステル化反応を行った。反応終了後、水洗、活性炭で脱色、水蒸気吹込みによる脱臭処理を施し、本発明のエステル化生成物（試料記号：Aとする）138gを得た。このものは酸価：0.4、水酸基価：264、融点：62～67℃であった。

【0016】合成例2

デカグリセリン75g（0.1モル）とベヘン酸37g（0.1モル）にエイコサジカルボン酸17g（0.05モル）を加え、合成例1と同様にエステル化反応を行い、精製処理して本発明のエステル化生成物（試料記号：Bとする）101gを得た。このものは酸価：0.6、水酸基価：409、融点：66～69℃であった。

【0017】合成例3

ペンタグリセリン39g（0.1モル）とモンタン酸85g（0.2モル）とを常法によりエステル化して部分エステル化物を得た。一方、本出願人が先に出願した特

願平 5-230734 号に記載の方法、すなわちゴマ原油の沈澱物（オリ）をエタノールに分散、溶解させ、冷却して析出する不溶物を分離することにより得られたオクタコサジカルボン酸 28g（0.06 モル）を前記部分エステル化物に加え、リパーゼ（名糖産業（株）製、リパーゼ QL）を対原料 1% 添加して、120℃で攪拌しながら、副生するモンタン酸の含量をガスクロマトグラフィーで分析し、その増加が認められなくなるまで 50 時間エステル交換反応を行った。反応終了後、合成例 1 と同様に精製処理して本発明のエステル化生成物（試料記号：C とする）116g を得た。このものは酸価：0.8、水酸基価：145、融点：67～73℃であった。

※【0018】実施例 1

合成例 1～3 で得たエステル化生成物（試料記号：A～C）、12-ヒドロキシステアリン酸及びカルナウバワックスのエタノールに対する固形化能を試験した。その結果を表 1 に示す。なお試験法は、ビーカーにエタノールとその 7% の各試料を採り、攪拌しながら 70℃に加熱して溶解し、そのまま 3 時間、常温で放冷した後、得られた固形物の状態を観察した。評価は、◎：硬く、均一で滑らかなゲル化又は固化物、○：均一で滑らかなゲル化又は固化物、△：一部が固液分離するもの、×：固化しないもの、とした。

【0019】

※【表 1】

表 1 エタノールの固形化物

添加物	本発明例			比較例	
	試料 A	試料 B	試料 C	12-ヒドロキシステアリン酸	カルバウバワックス
固形物の状態	◎	◎	◎	×	×

【0020】表 1 から、本発明のエステル化生成物（試料記号：A～C）は、エタノールに対し、従来のゲル化剤やワックスに比べて少量の添加であるにもかかわらず、均一で滑らかな粘稠性のあるゲル状物又は固形化物を形成することが明らかになった。また、これらを常温にて 1 ヶ月間保存したところ、本発明のエステル化生成物を添加したものは均一状態を維持しており、安定であることを認めた。なお、12-ヒドロキシステアリン酸、カルナウバワックスは同添加量でエタノールを固形化することができなかった。

※【0021】実施例 2

合成例 1 で得たエステル化生成物（試料記号：B）の各種アルコールに対する固形化能を実施例 1 と同様の方法で調べた。その結果を表 2 に示す。なお、評価の符号は実施例 1 と同じ基準である。表 2 から、本発明のエステル化生成物は、各種アルコールに対して少量でゲル化又は固形化能をもち、しかも固形物はいずれも均一で滑らかな粘稠性のある性状を呈していた。

【0022】

※【表 2】

表 2 各種アルコールの固形物

アルコールの種類	試料 B の添加率と固形物の状態		
	3%	5%	7%
メタノール	△	○	◎
エタノール	△	○	◎
1-プロパノール	△	○	◎
2-プロパノール	△	○	◎
エチレングリコール	△	○	◎
プロピレングリコール	△	○	◎
1,4-ブタンジオール	△	○	◎
グリセリン	△	△	○
n-ブタノール	×	×	×

合物と、炭素数18～28の直鎖状飽和脂肪酸と、炭素数20～28の脂肪族飽和二塩基酸とのエステル化生成物であり、前記グリセリン又はその縮合物の水酸基の1/2を超えて残存させた部分エステル化生成物が得られ、これを常温で液状のアルコール（ただし炭素数4以上の一価アルコールを除く）に少量添加するのみで、均一かつ滑らかな粘稠性のある安定なゲル化又は固形化物*

＊を形成することができる。したがって本発明のエステル化生成物は、従来のゲル化剤やワックスでは不可能であった前記アルコールのゲル化剤又は固化剤となすことができ、かかるゲル化又は固化剤は溶剤処理剤、離型剤、接着剤、結着剤、シーリング剤、被膜剤、塗膜剤、揮発成分調節剤等において有効に活用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年4月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

※【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

※ 【表1】

表1 エタノールの固形化物

添加物	本発明例			比較例	
	試料A	試料B	試料C	12-ヒドロキシステアリン酸	カルナウバワックス
固形物の状態	◎	◎	◎	×	×

THIS PAGE BLANK (USPTO)